



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 57/04, 51/43</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/01414</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Januar 1998 (15.01.98)</p>		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03304</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juni 1997 (24.06.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 27 679.9 10. Juli 1996 (10.07.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEHNERT, Klaus [DE/DE]; Blockfeldstrasse 26, D-67112 Mutterstadt (DE). MÜLLER-ENGEL, Klaus, Joachim [DE/DE]; Bahnhofstrasse 82, D-76297 Stutensee (DE). NESTLER, Gerhard [AT/DE]; Mundenheimer Strasse 170, D-67061 Ludwigshafen (DE). ECK, Bernd [DE/DE]; Stahlstrasse 11, D-68519 Viernheim (DE).</p> <p>(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03304</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juni 1997 (24.06.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 27 679.9 10. Juli 1996 (10.07.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEHNERT, Klaus [DE/DE]; Blockfeldstrasse 26, D-67112 Mutterstadt (DE). MÜLLER-ENGEL, Klaus, Joachim [DE/DE]; Bahnhofstrasse 82, D-76297 Stutensee (DE). NESTLER, Gerhard [AT/DE]; Mundenheimer Strasse 170, D-67061 Ludwigshafen (DE). ECK, Bernd [DE/DE]; Stahlstrasse 11, D-68519 Viernheim (DE).</p> <p>(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03304</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juni 1997 (24.06.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 27 679.9 10. Juli 1996 (10.07.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEHNERT, Klaus [DE/DE]; Blockfeldstrasse 26, D-67112 Mutterstadt (DE). MÜLLER-ENGEL, Klaus, Joachim [DE/DE]; Bahnhofstrasse 82, D-76297 Stutensee (DE). NESTLER, Gerhard [AT/DE]; Mundenheimer Strasse 170, D-67061 Ludwigshafen (DE). ECK, Bernd [DE/DE]; Stahlstrasse 11, D-68519 Viernheim (DE).</p> <p>(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: PROCESS FOR PURIFYING CRUDE ACRYLIC ACID BY CRYSTALLIZATION</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ROH-ACRYLSÄURE DURCH KRISTALLISATION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a process for purifying by crystallization crude acrylic acid containing dibenzo-1,4-thiazine, the diacrylic acid content of the crude acrylic acid being set at a higher value before crystallization.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Ein Verfahren zur Reinigung von Dibenzo-1,4-thiazin enthaltender Roh-Acrylsäure durch Kristallisation, bei dem man den Gehalt der Roh-Acrylsäure an Diacrylsäure vor dem Kristallisationsschritt auf einen erhöhten Wert einstellt.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Reinigung von Roh-Acrylsäure durch Kristallisation

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Acrylsäure durch Kristallisation.

10 Acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Salze oder ihrer Ester, ist insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten für die verschiedensten Anwendungsgebiete (z. B. Klebstoffe, Superabsorber, Bindemittel) von Bedeutung.

Unter anderem ist Acrylsäure durch katalytische Gasphasen-oxidationen von Propan, Propen und/oder Acrolein erhältlich. Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit inerten Gasen wie Stickstoff, CO₂ und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in ein Acrylsäure enthaltendes Produktgemisch umgewandelt. Durch Kondensation des Produktgemisches oder durch Aufnahme in ein geeignetes Absorptionsmittel (z. B. Wasser oder ein Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl) kann eine Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasstrom erzielt werden (vgl. z. B. EP-A 297 445 und DE-PS 21 36 396).

Durch Entfernung des Absorptionsmittels (und gegebenenfalls zuvor erfolgter Desorption von eine geringe Absorptionsmittellöslichkeit aufweisenden Verunreinigungen durch Abstreifen, z. B. mit Luft) über extraktive und/oder destillative Trennverfahren (z. B. Entfernung der Absorptionsmittels Wasser durch Destillation, azeotrope Destillation oder extraktive Abtrennung der Säure aus der wäßrigen Lösung und anschließende destillative Entfernung des Extraktionsmittels) und/oder nach Anwendung von sonstigen Trennschritten wird häufig eine Acrylsäure erhalten, die hier als Roh-Acrylsäure bezeichnet wird.

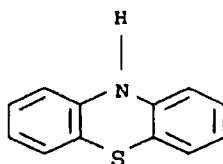
Diese Roh-Acrylsäure ist kein reines Produkt. Vielmehr enthält sie ein Spektrum verschiedener, für den gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellungsweg typische, Verunreinigungen. Diese sind insbesondere Essigsäure, Propionsäure, Wasser und niedermolekulare Aldehyde wie Acrolein, Methacrolein, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Furfurale und Crotonaldehyd.

45

2

Ein weiterer typischer Bestandteil von Roh-Acrylsäure sind Polymerisationsinhibitoren. Diese werden im Verlauf der zur Herstellung von Roh-Acrylsäure angewandten Trennprozesse zugesetzt, wo sie eine mögliche radikalische Polymerisation der α , β -mono-ethylenisch ungesättigten Acrylsäure unterdrücken sollen, weshalb sie auch als Prozeßstabilisatoren bezeichnet werden. Eine herausragende Position unter den Acrylsäure-Prozeßstabilisatoren nimmt Dibenzo-1,4-thiazin,

10

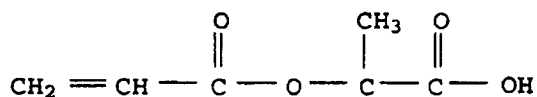


15

ein. Dibenzo-1,4-thiazin ist eine farblose, bei 180°C (Druck = 1 bar) schmelzende Substanz, die durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel erhältlich ist. Üblicherweise wird Dibenzo-1,4-thiazin entweder als alleiniger Acrylsäure-Prozeßstabilisator oder in Kombination mit anderen möglichen Acrylsäure-Prozeßstabilisatoren wie z. B. Hydrochinon angewendet, weshalb Dibenzo-1,4-thiazin ein charakteristischer Bestandteil der hier relevanten Roh-Acrylsäure ist.

Weitere unerwünschte Begleiter von in kondensierter Phase befindlicher Acrylsäure sind die durch Michael-Addition von Acrylsäure an sich selbst sowie an das sich dabei bildende Acrylsäure-Dimere entstehenden Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte). Während diese Verbindungen in frisch erzeugter Roh-Acrylsäure normalerweise so gut wie nicht enthalten sind (üblicherweise beträgt ihr Gewichtsanteil < 0,01 Gew.-%), entstehen sie in selbiger bei längerem sich selbst überlassen. Aus statistischen Gründen ist dabei lediglich die Bildung von Diacrylsäure,

40



von Bedeutung, wohingegen die Bildung höherer Acrylsäure-Oligomere (Trimere, Tetramere etc.) im wesentlichen vernachlässigbar ist.

45

3

Bereits die Bildung der Diacrylsäure ist ein langsamer Prozeß. Überläßt man eine eine Reinheit von $\geq 99,5$ Gew.-% aufweisende Acrylsäure bei 25°C, 1 bar sich selbst, so beträgt die Bildung an Diacrylsäure je Tag etwa 150 ppm, bezogen auf das Gewicht der Acrylsäure. Die Gesamtmenge an sonstigen in der Roh-Acrylsäure möglicherweise enthaltenen NebenkompONENTEN beträgt auf das Gewicht der Roh-Acrylsäure bezogen in der Regel nicht mehr als 10 Gew.-%.

10 Unter Roh-Acrylsäure soll in dieser Schrift deshalb solche Acrylsäure verstanden werden, die, läßt man ihren Gehalt an Acrylsäure-Oligomeren ²⁾ (Michael-Addukte) unberücksichtigt,

	≥ 70	Gew.-% Acrylsäure,
15	≤ 20	Gew.-% Essigsäure,
	≤ 5	Gew.-% Propionsäure
	≤ 5	Gew.-% Wasser,
	≤ 5	Gew.-% niedermolekulare Aldehyde und
	$\geq 0,80$	Gew.-% Dibenzo-1,4-thiazin

20 enthält; d. h., die Angaben in Gew.-% sind auf das Gewicht der Roh-Acrylsäure abzüglich ihres Gehaltes an Acrylsäure-Oligomeren bezogen.

25 Insbesondere soll in dieser Schrift unter Roh-Acrylsäure solche Acrylsäure verstanden werden, die, läßt man ihren Gehalt an Acrylsäure-Oligomeren unberücksichtigt,

	≥ 80	Gew.-% Acrylsäure,
30	≤ 15	Gew.-% Essigsäure,
	≤ 5	Gew.-% Propionsäure,
	≤ 5	Gew.-% Wasser,
	≤ 5	Gew.-% niedermolekulare Aldehyde und
	$\geq 0,80$	Gew.-% Dibenzo-1,4-thiazin

35 enthält.

Damit umfaßt der hier verwendete Begriff Roh-Acrylsäure auch solche Acrylsäure, die, läßt man ihren Gehalt an Acrylsäure-Oligomeren unberücksichtigt,

45

¹⁾ Acrylsäure-Oligomere meint in dieser Schrift stets die entsprechenden Michael-Addukte und nicht durch radikalische Polymerisation entstehende Acrylsäureoligomere, da die Bildung letzterer durch das Beisein von Polymerisationsinhibitoren im wesentlichen unterdrückt wird.

4

	≥ 90	Gew.-% Acrylsäure,
	≤ 5	Gew.-% Essigsäure,
	≤ 2	Gew.-% Propionsäure,
	≤ 2	Gew.-% Wasser,
5	≤ 2	Gew.-% niedermolekulare Aldehyde und
	$\geq 0,80$	Gew.-% Dibenzo-1,4-thiazin

enthält.

- 10 Von den in den vorgenannten Roh-Acrylsäuren neben Acrylsäure enthaltenen Bestandteilen erweisen sich die meisten im Rahmen einer Acrylsäureverwendung als nachteilig.

- Würde eine solche Roh-Acrylsäure beispielsweise zur Herstellung von Estern aus C₁- bis C₈-Alkanolen und Acrylsäure verwendet, würden in Nebenreaktionen auch die entsprechenden Essigsäure- und Propionsäureester gebildet, was die Ausbeute an gewünschtem Acrylsäureester, bezogen auf die eingesetzte Menge an Alkanol, mindert. Setzt man die im Beisein der niedermolekularen Aldehyde gebildeten Acrylsäureester in radikalischen Polymerisationen ein, wirkt sich deren Gehalt an den niedermolekularen Aldehyden in der Regel z. B. insofern nachteilig aus, als sie z. B. die Induktionszeit von Polymerisationsreaktionen, d. h., den Zeitraum zwischen dem Erreichen der Polymerisationstemperatur und dem tatsächlichen Beginn der Polymerisation, beeinflussen. Ferner beeinflussen sie in der Regel den Polymerisationsgrad und können in den Polymerisaten auch Verfärbungen verursachen.

- Vorgenannte Nachteile treffen normalerweise auch dann zu, wenn man die Roh-Acrylsäure unmittelbar als Acrylsäurequelle in Polymerisationen anwendet.

- Es ist daher Aufgabe der Acrylsäurehersteller, die in der Roh-Acrylsäure enthaltenen Verunreinigungen weitestgehend abzutrennen.

Üblicherweise werden zwei Reinheitsgrade zum käuflichen Erwerb angeboten:

- 40 - Reinacrylsäure, mit einem Reinheitsgrad von wenigstens 99 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Bestandteile, häufig sogar mit einem Reinheitsgrad von $\geq 99,5$ Gew.-%;
- 45 - veresterungsgerechte Acrylsäure, mit einem Reinheitsgrad von wenigstens 98 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Bestandteile, häufig sogar mit einem Reinheitsgrad von ≥ 99 Gew.-%.

Reinacrylsäure wird insbesondere zur Herstellung von Superabsorbern (= Massen zur Aufnahme von Wasser auf der Grundlage von Polyacrylsäure und deren Salzen) verwendet und unterliegt diesbezüglich insbesondere dem Erfordernis möglichst keine Diacrylsäure und möglichst kein Dibenzo-1,4-thiazin enthalten zu dürfen, da beide Bestandteile entweder bei der Superabsorberherstellung (insbesondere Dibenzo-1,4-thiazin stört aufgrund seiner radikalische Polymerisationen extrem inhibierenden Wirkung bei der Herstellung von Superabsorbern empfindlich) oder beim Superabsorbergebrauch (Superabsorber finden insbesondere im Hygienebereich Verwendung (z. B. Babywindeln); ein Gehalt an nicht copolymerisierter Diacrylsäure (polymerisiert weniger ausgeprägt als Acrylsäure) ist in diesem Anwendungssektor nicht tolerabel) unerwünscht sind. Die Lagerstabilisierung von Reinacrylsäure gegen unerwünschte vorzeitige radikalische Polymerisation erfolgt daher üblicherweise mittels Hydrochinonmonomethylether oder -monoethylether oder deren Gemischen. Diese Verbindungen wirken vergleichsweise weniger stark inhibierend, was dem bei der Lagerung vergleichsweise geringen Belastungsprofil angemessen ist.

Die Herstellung von Reinacrylsäure erfolgt deshalb normalerweise durch unmittelbare Weiterverarbeitung von frisch hergestellter Roh-Acrylsäure, da selbige praktisch noch keine gebildeten Acrylsäure-Oligomeren enthält. Erzeugte Reinacrylsäure wird üblicherweise frisch verbraucht.

Ferner wird als Reinigungsverfahren zweckmäßigerweise die fraktionierte Kristallisation angewendet, wie sie z. B. in der EP-A 616 998 beschrieben ist, da die fraktionierte Kristallisation bei niedrigen Temperaturen (gemäß Louis F. Fieser und Mary Fieser, Organische Chemie, Verlag Chemie (1975), S. 422, Tabelle 11.1., beträgt der Schmelzpunkt von reiner Acrylsäure bei 1 bar 13°C; durch das Beisein von Fremdkomponenten wird diese Lage der Kristallisationstemperatur noch gesenkt) durchgeführt wird und niedere Temperaturen sowohl die Michael-Addition als auch die radikalische Polymerisation von Acrylsäure zusätzlich hemmen.

Nachteilig an der Reinigung von Roh-Acrylsäure durch Kristallisation ist jedoch die geringe Löslichkeit von Dibenzo-1,4-thiazin in Acrylsäure, die bei 25°C etwa 1,5 Gew.-% und bei 15°C nur noch etwa 0,9 Gew.-%, bezogen auf die aus Acrylsäure und Dibenzo-1,4-thiazin bestehende Lösung, beträgt. Ein Beisein von Essigsäure und/oder Propionsäure in der Acrylsäure beeinflusst diese Löslichkeitswerte kaum, wohingegen ein Beisein von Wasser die Löslichkeit von Dibenzo-1,4-thiazin noch verringert. Dies hat im wesentlichen folgendes zur Konsequenz.

6

Geht man von einer Roh-Acrylsäure aus, deren Gehalt an Dibenzo-1,4-thiazin oberhalb des Gehaltes des eutektischen Gemisches mit Acrylsäure liegt und kühlt diese Roh-Acrylsäure ab, so fällt als erstes Dibenzo-1,4-thiazin und nicht Acrylsäure aus.

- 5 D. h., reine Acrylsäure kann nicht abgeschieden werden. Geht man von einer Roh-Acrylsäure aus, deren Gehalt an Dibenzo-1,4-thiazin unterhalb des Gehaltes des eutektischen Gemisches mit Acrylsäure liegt und kühlt diese Roh-Acrylsäure ab, so fällt zwar beim Abkühlen als erstes reine Acrylsäure aus und kann als solche ab-
- 10 geschieden werden. Mit einer solchen Abscheidung von reiner Acrylsäure geht jedoch eine Anreicherung des Dibenzo-1,4-thiazin in der verbleibenden Schmelze einher, bis die eutektische Zusammensetzung erreicht ist und sich nicht mehr reine Acrylsäure sondern das eutektische Gemisch aus Dibenzo-1,4-thiazin und
- 15 Acrylsäure abscheidet.

- Je geringer die Löslichkeit eines Bestandteils in Acrylsäure bei einer bestimmten Temperatur ist, desto geringer ist normalerweise dessen Gewichtsanteil am eutektischen Gemisch. Ist nun aber be-
- 20 reits bei einem sehr geringen Gehalt an Dibenzo-1,4-thiazin die eutektische Zusammensetzung erreicht, so ist mittels fraktionierter Kristallisation keine weitere Abscheidung reiner Acrylsäure möglich. Vielmehr stellt das eutektische Gemisch nicht verkäuflichen Abfall dar. Allenfalls durch Hilfsmaßnahmen wie Auf-
- 25 schmelzen des eutektischen Gemisches und anschließendes selektives Fällern des enthaltenen Dibenzo-1,4-thiazin durch Zusatz von selektiven Fällungsmitteln wie z.B. Wasser oder durch die Anwendung von besonderen Kristallisationsverfahren, bei denen die Kristallisationsflächen z.B. mit Impfkristallen eines der Bestand-
- 30 teile des eutektischen Gemisches bestückt werden, konnte hier bisher abgeholfen werden.

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, mittels einer geeigneten Maßnahme die Löslichkeit von Di-
- 35 benzo-1,4-thiazin in Acrylsäure zu erhöhen, dadurch den Anteil von Dibenzo-1,4-thiazin am entsprechenden eutektischen Gemisch zu erhöhen und so ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von Roh-Acrylsäure durch Kristallisation zur Verfügung zu stellen.

- 40 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß mit zunehmendem Gehalt der Acrylsäure an Diacrylsäure (Michael-Addukt der Acrylsäure an sich selbst) die Löslichkeit von Dibenzo-1,4-thiazin in Acrylsäure insbesondere bei den kristallisationsrelevanten Temperaturen um mehr als 100 % erhöht werden kann.

Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Acrylsäure durch Kristallisation zur Verfügung gestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Gehalt der Roh-Acrylsäure an Diacrylsäure vorab des Kristallisationsschrittes auf einen Wert von wenigstens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Roh-Acrylsäure, einstellt.

Erfindungsgemäße Verfahren sind demnach solche Verfahren zur Reinigung von Roh-Acrylsäure, deren Gehalt an Diacrylsäure vorab des Kristallisationsschrittes auf einen wie vorstehend bezogenen Wert von 1 bis 2 Gew.-%, oder 1 bis 3 Gew.-%, oder 1 bis 5 Gew.-%, oder 1 bis 10 Gew.-%, oder 1 bis 20 Gew.-%, oder 1 bis 40 Gew.-% eingestellt wird. Ein oberhalb von 50 Gew.-% liegender Diacrylsäuregehalt der kristallisativ zu reinigenden Roh-Acrylsäure ist erfindungsgemäß in der Regel nicht zweckmäßig.

Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren somit anwendbar auf Roh-Acrylsäure, deren Gehalt an Dibenzo-1,4-thiazin, bezogen auf das Gewicht der Roh-Acrylsäure abzüglich der darin enthaltenen Menge an Acrylsäure-Oligomeren, $\geq 0,9$ Gew.-%, oder ≥ 1 Gew.-%, oder $\geq 1,1$ Gew.-%, oder $\geq 1,2$ Gew.-%, oder $\geq 1,3$ Gew.-%, oder $\geq 1,4$ Gew.-%, oder $\geq 1,5$ Gew.-% beträgt. Normalerweise wird der so bezogene Gehalt an Dibenzo-1,4-thiazin nicht mehr als 2 Gew.-% betragen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch dann anwendbar, wenn die Roh-Acrylsäure in Mengen von bis zu 5 Gew.-% Hydrochinon enthält.

Vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß Diacrylsäure in Acrylsäure selbst eine erhöhte Löslichkeit aufweist. Ferner ist es vorteilhaft, daß Diacrylsäure unter Anwendung erhöhter Temperatur in Acrylsäure rückgespalten werden kann.

Die erfindungsgemäß erforderliche Einstellung des Diacrylsäuregehaltes der kristallisativ zu reinigenden Roh-Acrylsäure kann auf unterschiedliche Art und Weise realisiert werden. Zum einen kann der zu reinigenden Roh-Acrylsäure eine geringe Menge einer starken protischen Mineralsäure wie z. B. H_2SO_4 , HCl oder H_3PO_4 zugesetzt werden, die die Michael-Addition der Acrylsäure katalysiert. Beisein von H_2O begünstigt ebenfalls die Diacrylsäurebildung. Nach ausreichender Diacrylsäurebildung, die gegebenenfalls mittels mäßiger Temperaturerhöhung zusätzlich unterstützt werden kann, kann die katalytische Wirkung der Mineralsäure durch Zusatz einer neutralisierenden Base wieder aufgehoben werden. Selbstverständlich kann der Gehalt an Diacrylsäure auch dadurch erhöht werden, daß man in ersten Trennschritten einen Teil der übrigen

8

enthaltenen Bestandteile abtrennt, z. B. durch Destillation und/oder kristallisativ.

Alternativ zu den vorgenannten Maßnahmen kann man aber auch in
5 reiner Acrylsäure Diacrylsäure züchten, sie z. B. auf
destillativem Weg abtrennen und der kristallisativ zu reinigenden
Roh-Acrylsäure zufügen.

Selbstredend wird das erfindungsgemäße Verfahren normalerweise
10 bei Normaldruck, d. h., bei einem Druck von 1 bar durchgeführt.

Üblicherweise wird das erfindungsgemäße Verfahren als fraktio-
nierte Kristallisation verwirklicht. Die einzelnen Kristallisati-
onsstufen können sowohl als statische und/oder als dynamische
15 Kristallisation verwirklicht werden. Sowohl Schichtkristallisa-
tion wie Fallfilmkristallisation als auch Suspensionskristallisa-
tion können angewendet werden. Eine ausführliche Beschreibung
dieser Kristallisationsweisen findet sich in der EP-A 616 998 so-
wie in der darin zitierten Literatur.

20

Von den Vorteilen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man im
Rahmen einer geschickt gekoppelten Herstellung von veresterungs-
gerechter Acrylsäure und Reinacrylsäure nicht nur dann Gebrauch
machen, wenn von einer Roh-Acrylsäure gemäß der Definition in
25 vorliegender Schrift ausgegangen wird, sondern auch dann, wenn
von einer rohen Acrylsäure ausgegangen wird, die eine von 0 ver-
schiedene, aber unterhalb der erfindungsgemäßen Grenze von
0,8 Gew.-% liegende, Menge an Dibenzo-1,4-thiazin enthält.

30 Dabei wird in ersten Kristallisations- und/oder Destillations-
schritten zunächst kontinuierlich veresterungsgerechte Acrylsäure
erzeugt. Da selbige im Rahmen der Veresterung prozeßstabilisiert
werden muß, wirkt sich in selbiger noch enthaltenes Di-
benzo-1,4-thiazin nicht nachteilig aus (für veresterungsgerechte
35 Acrylsäure liegt die einzuhaltende Obergrenze des Gehaltes an Di-
benzo-1,4-thiazin bei 750 ppm (auf das Gewicht bezogen) und die
entsprechende Grenze für Diacrylsäure liegt bei 1,5 Gew.-%; für
Reinacrylsäure liegt die einzuhaltende Obergrenze des Gehaltes an
Dibenzo-1,4-thiazin bei 1 ppm und die entsprechende Grenze für
40 Diacrylsäure liegt bei 0,2 Gew.-% im Fall einer Verwendung für
übliche Polymerisationen und bei 500 ppm im Fall einer Verwendung
zur Herstellung von Superabsorbern;).

Die erzeugte veresterungsgerechte, Dibenzo-1,4-thiazin enthal-
45 tende, Acrylsäure wird dann wenigstens teilweise zwischengelagert,
wobei diese Zwischenlagerung wenige Tage, eine Woche, einen
Monat, ein Vierteljahr, ein halbes Jahr oder länger dauern kann.

In diesem Zwischenlager enthaltene Acrylsäure kann dann je nach Bedarf zur Herstellung von Acrylsäureestern oder zur kristallisativen Herstellung von Reinacrylsäure eingesetzt werden. Während der Lagerung zwischenzeitlich erfolgende Bildung von Diacrylsäure, die üblicherweise im Rahmen der Reinacrylsäureherstellung zu verhindern versucht wird, macht sich bei der Veresterung nur begrenzt nachteilig bemerkbar, da via einer im Rahmen der Aufarbeitung der Veresterungsgemisches einbezogenen Rückspaltung letztlich, auf eingesetztes Alkanol bezogene, Ausbeuteverluste verhindert werden können. Wie im Rahmen dieser Schrift ausgewiesen wird, wirkt sich die im Verlauf der Lagerung gebildete Diacrylsäure jedoch vorteilhaft auf die kristallisative Weiterreinigung von veresterungsgerechter Acrylsäure zur Herstellung von an Dibenzo-1,4-thiazin im wesentlichen freier Reinacrylsäure aus.

Die nachfolgende Tabelle 1 weist die mit zunehmendem Diacrylsäuregehalt einhergehende Löslichkeitszunahme von Dibenzo-1,4-thiazin in Acrylsäure für zwei angewendete Temperaturen als Ergebnis von Löslichkeitsversuchen aus.

Tabelle 1	Löslichkeit von Dibenzo-1,4-thiazin (in Gew.-%, bezogen auf Säure)	
Zusammensetzung der Säure	15°C	25°C
100 Gew.-% Acrylsäure	0,9 Gew.-%	1,5 Gew.-%
97 Gew.-% Acrylsäure 3 Gew.-% Diacrylsäure	1,45 Gew.-%	2,10 Gew.-%
95 Gew.-% Acrylsäure 5 Gew.-% Diacrylsäure	1,71 Gew.-%	2,15 Gew.-%
90 Gew.-% Acrylsäure 10 Gew.-% Diacrylsäure	1,83 Gew.-%	2,25 Gew.-%
80 Gew.-% Acrylsäure 20 Gew.-% Diacrylsäure	2,01 Gew.-%	2,51 Gew.-%

10

5	73 Gew.-% Acrylsäure 27 Gew.-% Diacryl- säure		2,60 Gew.-%
5	55 Gew.-% Acrylsäure 45 Gew.-% Diacryl- säure		2,90 Gew.-%
10	10 Gew.-% Acrylsäure 90 Gew.-% Diacryl- säure		3,20 Gew.-%

Die nachfolgende Tabelle 2 weist die Löslichkeit von Di-
benzo-1,4,-thiazin in Essigsäure aus.

Tabelle 2

20	Temperatur (°C)	Löslichkeit (Gew.-%, bezogen auf Lösung)
	5	0,28
	10	0,89
	20	1,25
	30	1,53

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Roh-Acrylsäure, die, läßt man ih-
5 ren Gehalt an Acrylsäure-Oligomeren unberücksichtigt,
- ≥ 70 Gew.-% Acrylsäure,
 ≤ 20 Gew.-% Essigsäure,
 ≤ 5 Gew.-% Propionsäure,
10 ≤ 5 Gew.-% Wasser,
 ≤ 5 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde und
 $\geq 0,80$ Gew.-% Dibenzo-1,4-thiazin
- 15 enthält, durch Kristallisation, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gehalt der Roh-Acrylsäure an Diacrylsäure vorab des Kristallisationsschrittes auf einen Wert von wenigstens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht (d. h. einschließlich der Acrylsäure-Oligomere) der Roh-Acrylsäure, einstellt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gehalt der Roh-Acrylsäure an Diacrylsäure vorab des Kristallisationsschrittes auf einen Wert von wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Roh-Acrylsäure, einstellt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die kristallisativ zu reinigende Roh-Acrylsäure, läßt man ihren Gehalt an Acrylsäure-Oligomeren unberücksichtigt, $\geq 0,90$ Gew.-% Dibenzo-1,4-thiazin enthält.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die kristallisativ zu reinigende Roh-Acrylsäure, läßt man ihren Gehalt an Acrylsäure-Oligomeren unberücksichtigt, $\geq 1,0$ Gew.-% Dibenzo-1,4-thiazin enthält.
- 35 5. Verfahren zur Herstellung von veresterungsgerechter Acrylsäure sowie von Reinacrylsäure durch kristallisative Reinigung von roher, Dibenzo-1,4-thiazin enthaltender, Acrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der rohen Acrylsäure zu-
- 40 nächst durch fraktionierte Kristallisation und/oder Destillation veresterungsgerechte Acrylsäure erzeugt, die veresterungsgerechte Acrylsäure wenigstens teilweise zwischengelagert und bei Bedarf aus diesem Zwischenlager einen erhöhten Diacrylsäuregehalt aufweisende Acrylsäure ent-
- 45 nimmt und anschließend kristallisativ zu Reinacrylsäure weiterreinigt.

12

Verfahren zur Reinigung von Roh-Acrylsäure durch Kristallisation

Zusammenfassung

5

Ein Verfahren zur Reinigung von Dibenzo-1,4-thiazin enthaltender Roh-Acrylsäure durch Kristallisation, bei dem man den Gehalt der Roh-Acrylsäure an Diacrylsäure vor dem Kristallisationsschritt auf einen erhöhten Wert einstellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/EP 97/03304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C57/04 C07C51/43

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

No relevant documents disclosed

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 1997

Date of mailing of the international search report

29. 10. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klag, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/03304

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C57/04 C07C51/43

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	Keine einschlägigen Dokumente gefunden -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. 10. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klag, M